(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) 公開特許公報（Ａ）

(11)特許出願公開番号

特開平10－134637

(43)公開日 平成10年(1998)５月22日

(51)Int.Cl.^{6}		識別記号	ＦＩ		
Ｈ０１Ｂ	1/22		Ｈ０１Ｂ	1/22	Ａ
Ｈ０１Ｇ	4/12	３５２	Ｈ０１Ｇ	4/12	３５２
Ｈ０５Ｋ	1/09		Ｈ０５Ｋ	1/09	Ａ

審査請求 未請求 請求項の数２ ＯＬ （全 ４ 頁）

(21)出願番号 特願平8－288737

(22)出願日 平成８年(1996)10月30日

(71)出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市山科区東野北井ノ上町５番地の22

(72)発明者 鬼塚 善友
鹿児島県国分市山下町１番４号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 導電性ペーストおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】コンデンサの脱バイ時や焼成時に問題となるクラック、デラミネーション等の構造欠陥を抑制できる導電性ペーストを提供する。

【解決手段】平均粒径０．４～２．０μmの金属粒子を主成分とする導電性ペーストであって、前記金属粒子の粒度分布中、０．２μm以下の金属粒子が全金属粒子中５％以下の導電性ペーストであり、このような導電性ペーストは、平均粒径０．４～２．０μmの金属粒子を有機溶剤に分散させてスラリー化した後、該スラリーを一定時間静止状態にして、前記スラリーの上層部のみを除去して沈降速度の遅い０．２μm以下の金属粒子を除去することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項１】平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を主成分とする導電性ペーストであって、粒径が０．２μｍ以下の金属粒子の個数が全金属粒子の個数中５％以下であることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項２】平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を有機溶剤に分散させてスラリー化した後、該スラリーを一定時間静止状態にして、前記スラリーの上層部のみを除去して沈降速度の遅い微粒子を除去し、粒径が０．２μｍ以下の金属粒子の個数を全金属粒子の個数の５％以下とすることを特徴とする導電性ペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性ペーストおよびその製造方法に関し、特に積層セラミックコンデンサの内部電極用として好適に用いられる導電性ペーストおよびその製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】従来、積層セラミックコンデンサは、内部電極を構成する電極層と誘電体層とを交互に積層した後、一体焼成して製造されている。

【０００３】ところで積層セラミックコンデンサを作製する場合、従来の$\mathrm{BaTiO_3}$を主成分とする誘電体材料では、１３００～１５００℃で焼成するため、内部電極材料としては、このような温度で溶融しないＰｔ、Ｐｄ等の貴金属が使用されてきた。

【０００４】また、上記したＰｔ、Ｐｄ等の貴金属は高価であり、高容量化を図るために内部電極数を増加させた場合にはコスト高となるために、近年、安価なＮｉ等の卑金属が内部電極材料として用いられている。

【０００５】Ｐｔ，Ｐｄ等の貴金属やＮｉ等の卑金属は、有機溶剤中に分散されて導電性ペーストが作製されていた。そして、積層セラミックコンデンサは、セラミックグリーンシートに上記導電性ペーストを塗布し、この導電性ペーストが塗布されたグリーンシートを複数枚積層し、この積層成形体を脱バインダー処理し、焼成することにより作製されていた。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】例えば、従来のＮｉの導電性ペーストでは、平均粒径が０．６μｍのＮｉ粒子を主成分とし、粒径が０．２μｍ以下のＮｉ粒子の個数を２５％程度含有する粒度分布を有していた。

【０００７】このため、導電性ペーストの粒径が０．２μｍ以下の微粒子により、コンデンサ作製時の脱バインダー工程や焼成工程において急激な酸化膨張や過焼結を引き起し、クラック、デラミネーション等の構造欠陥が生じたり、静電容量等の電気特性に悪影響を与えるという問題があった。

【０００８】本発明は、積層セラミックコンデンサの製造工程でのクラック、デラミネーション等の構造欠陥を

抑制でき、静電容量を向上できる導電性ペーストおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性ペーストは、平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を主成分とする導電性ペーストであって、粒径が０．２μｍ以下の金属粒子の個数が全金属粒子の個数中５％以下であることを特徴とする。このような導電性ペーストは、例えば、平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を有機溶剤に分散させてスラリー化した後、該スラリーを一定時間静止状態にして、前記スラリーの上層部のみを除去して沈降速度の遅い微粒子を除去し、粒径が０．２μｍ以下の金属粒子の個数を全金属粒子の個数の５％以下とすることにより得られる。

【００１０】

【作用】本発明の導電性ペーストは、平均粒径が０．４～２．０μｍの金属粒子中から、粒径が０．２μｍ以下の微粒子を全粒度分布中の５％以下とすることにより、金属粒子自体の活性が抑えられ、この微粒子を除いた金属粒子により作製した内部電極用の導電性ペーストも、活性が抑えられることにより、積層セラミックコンデンサの作製時における脱バインダー工程でのクラック、または焼成工程でのデラミネーション等の構造欠陥や、内部電極の過焼結による電気特性の劣化を抑制できる。

【００１１】

【発明の実施の形態】本発明の導電性ペーストは、平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を主成分とする導電性ペーストであって、粒径が０．２μｍ以下の金属粒子の個数が全金属粒子の個数中５％以下のものである。

【００１２】金属粉末には平均粒径が０．４～２．０μｍのものを使用するが、これは、平均粒径が０．４μｍ未満だと金属粉末の活性が強くなり、脱バイ工程で酸化膨張によるクラック等が発生し易くなるからである。一方、平均粒径が２μｍを超える金属粉末は、薄層の内部電極を形成することが困難となるからである。金属粉末は、特に、薄層で構造欠陥が発生しないという観点から平均粒径が０．５～１．０μｍのものを使用することが望ましい。

【００１３】また、金属粒子の粒度分布中、０．２μｍ以下の金属粒子の個数を全金属粒子の個数中５％以下としたのは、０．２μｍ以下の金属粒子の個数が全金属粒子の個数中５％よりも多くなると、金属粒子自体の活性が大きくなり、脱バインダー工程でのクラック、または焼成工程でのデラミネーション等の構造欠陥が発生し易くなるからである。０．２μｍ以下の金属粒子の個数は、特に、脱バインダー工程でのクラック、焼成工程でのデラミネーションの抑制という理由から全金属粒子の個数中４％以下とすることが望ましい。

【００１４】本発明の導電性ペーストは、例えば、平均粒径０．４～２．０μｍの金属粒子を有機溶剤に分散さ

せてスラリー化した後、一定時間静止状態にして金属粒子を沈降させ、前記スラリーの上層部のみを除去して沈降速度の遅い０．２μｍ以下の金属粒子の一部または全部を除去することにより製造される。

【００１５】金属粉末には平均粒径が０．４〜２μｍのものを使用する必要がある。平均粒径が０．４μｍ未満だと沈降し難いために、金属微粉末を取り除く効果がなくなる。また、平均粒径が２μｍを超える金属粉末は、ペースト化してセラミックコンデンサー用内部電極に対応する薄い内部電極を形成するには適さないからである。

【００１６】また、使用する有機溶剤には適度な粘度が必要である。粘度が低すぎると短時間で沈降が起こり、微粉末も沈降が速いために十分に微粉末を取り除く効果が得られない。一方、有機溶剤の粘度が高いと沈降が起き難く、不向きとなるからである。有機溶剤としては、適度な粘度を有するテルピネオールが望ましい。

【００１７】

【実施例】先ず、表１に示すような平均粒径を有し、０．２μｍ以下の微粒粉末を所定両含有する金属粉末を、α－テルピネオール中に分散させる。金属粉末をα－テルピネオール中に十分に分散させるために、直径２ｍｍのジルコニアボールを使用して、ボールミルにより２時間混合して金属粉末をスラリー化させた。この時のスラリーの固形分（金属粉末）は５０重量％とした。

【００１８】このスラリーを、下部に穴の開いた容器に移した。この時の容器は、金属粉末が沈降してもスラリー上部に有機溶剤が十分残るような大きさの縦長の容器（直径１５ｃｍ、長さ２０ｃｍ）を使用した。そして、スラリーを撹拌機で撹拌した後に１５分間静止状態にして放置し、スラリーの上部にまだ沈降しきらない金属の微粉末がある状態で、スラリーを容器の下から全スラリー量の１／３を取り出した。この取り出したスラリーをマイクロトラックにより粒度を測定し、平均粒径と、全金属粒子個数中に対する０．２μｍ以下の金属粒子の個数の割合を求めた。

【００１９】そして、スラリーの固形分を測定して、この固形分１００重量部に対して樹脂量が５重量部となるように、有機溶剤成分であるα－テルピネオールにかしたエチルセルロースを添加して三本ロールで混合して、スクリーン印刷に適した粘度のペーストを作製した。

【００２０】次に、このペーストをスクリーン印刷によりグリーンシートに印刷し、ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、セラミックコンデンサのグリーンチップを作製した。グリーンシートは、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）と、$BaTiO_3$ １００重量部に対して酸化イットリウム（Y_2O_3）を１重量部、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を０．２重量部、$MnCO_3$を０．１重量部、Li_2O-SiO_2を合計０．５重量部（Li_2O　５０モル％、SiO_2　５０モル％）含有する誘電体磁器組成物を用いた。

【００２１】そして、チップの脱バインダ処理を４００℃で２時間かけて大気中で行った。脱バインダ処理後のチップの研磨断面を実体顕微鏡（×４０）で１００個観察し、クラックの有無を調べ、クラックの発生しているチップの割合を求めた。

【００２２】この後、酸素分圧が１ｐｐｍ以下の還元雰囲気により１２５０℃で２時間焼成を行い、縦２ｍｍ×横１．１ｍｍ、厚さ０．８ｍｍ、有効積層数１００層、有効電極面積１．６ｍｍ×０．９８ｍｍ、誘電体セラミック層厚み５μｍのチップコンデンサ用焼結体を得た。このチップコンデンサ用焼結体の研磨断面を実体顕微鏡（×４０）で１００個観察し、クラックの有無を調べ、クラックの発生している焼結体の割合を求めた。また、内部電極の状態を観察した。

【００２３】次に、この焼結体をバレル研磨後、銅ペーストを塗布し、９００℃で焼付け、更にその表面にＮｉメッキ及びＳｎメッキを施し、外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを得た。

【００２４】ＬＣＲメーター４２８４Ａを用い、周波数１．０ＫＨｚ、入力信号レベル１．０Ｖｒｍｓにて－５５〜１２５℃における静電容量を測定し、＋２５℃での静電容量に対する各温度での静電容量の変化率ＴＣＣ（％）を算出した。これらの結果を表１に示す。

【００２５】

【表１】

試料No.	金属種類	平均粒径μm	0.2 μm 以下の量（%）	静電容量（μF）	温度変化率 TCC（%）		クラックの有無	
					-55 ℃	125 ℃	脱バイ（%）	焼成（%）
* 1	Ni	0.3	4	測定不可	——	——	100	100
2	Ni	0.4	4	1.10	-13.2	-12.2	0	0
3	Ni	1.0	4	1.05	-13.3	-12.5	0	0
4	Ni	1.5	4	1.02	-12.3	-11.4	0	0
5	Ni	2.0	4	0.95	-12.3	-11.6	0	0
* 6	Ni	3.0	4	0.82	-12.4	-12.8	0	0
7	Ni	1.5	2	0.99	-12.1	-12.5	0	0
8	Ni	1.5	4	1.02	-13.0	-13.0	0	0
9	Ni	1.5	5	1.05	-12.8	-11.9	0	0
* 10	Ni	1.5	6	0.95	-12.6	-12.4	0	36
* 11	Ni	1.5	8	0.90	-13.2	-13.1	45	86
* 12	Ni	0.6	25	測定不可	——	——	20	100

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【００２６】この表１より、０．２μm以下の微粉末が全粒度中で５％以下である本発明のペーストを用いた場合には、脱バイ後、及び焼成後にクラックの発生はなかった。一方、０．２μm以下の微粉末が全粒度中で６％含有する試料No.１０では焼成後にクラックが発生し、８％含有する試料No.１１は脱バインダー処理および焼成時でクラックが発生した。

【００２７】尚、試料No.１２は微粉末除去処理をしない従来のペーストを用いた場合であり、この場合には、０．２μm以下の微粉末が全粒度中で２５％であり、脱バインダー処理でのクラック発生率が２０％、焼成時で１００％であった。これを実体顕微鏡で観察したところ、内部電極が脱バインダー工程時に酸化膨張し、クラックが発生している事が判った。

【００２８】また、本発明の試料No.８と、０．２μm以下の微粉末量が８％の試料No.１１とを、実体顕微鏡で観察したところ、本発明の試料は比較例よりも内部電極の連続性が高く、形成状態が良好であった。また、静電容量も大きくなっていた。

【００２９】

【発明の効果】本発明によれば、平均粒径が０．４〜２．０μmである金属粉末において、０．２μm以下の金属微粉末を全粒度分布中で５％以下にすることにより金属微粉末の活性を抑制でき、ペースト化しても活性が抑制される。従って、この導体ペーストを使用することにより、セラミックコンデンサの脱バインダー工程でのクラック、または焼成工程でのデラミネーション等の構造欠陥や電気的特性の劣化を抑制できる。

4.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-134637**
(43)Date of publication of application : **22.05.1998**

---

(51)Int.Cl. H01B 1/22
H01G 4/12
H05K 1/09

---

(21)Application number : **08-288737**
(22)Date of filing : **30.10.1996**
(71)Applicant : **KYOCERA CORP**
(72)Inventor : **ONIZUKA YOSHITOMO**

---

(54) CONDUCTIVE PASTE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste capable of restricting structural failures like crack, delimitation, etc., causing problems at the time of removing a binder and/or baking time.
SOLUTION: This paste is a conductive paste including metallic particles of average diameter 0.4 to 0.2μm as its main component and out of particle size distribution of the abovementioned metallic particles, the quantity of those of less than 0.2μm metallic particles is assigned to be less than 5% of the total metallic particles. This kind of conductive paste can be obtained after the metallic particles of average diameter 0.4 to 2.0μm are dispersed in an organic solvent to be made in slurry, which is placed in still state for a specific period, and only the upper layer part of the slurry is removed so as to eliminate metallic particles with slow sinking speed not more than 0.2μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	11.08.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3447488
[Date of registration]	04.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Partial Translation of JP10-134637

(Col 1, lines 31-37)
[0005] Noble metals such as Pt and Pd, and base metal such as nickel, was distributed in the organic solvent to produce the conductive paste. And the stacked type ceramic condenser was produced by applying the above-mentioned conductive paste to the ceramic green sheet, laminating two or more of the green sheets with which the conductive paste was applied, and debindeing and firing this laminated object.

(Col 2, lines 25-29)
[0011]
[Embodiment of the Invention] The conductive paste of this invention is a conductive paste which uses metal particles with a mean particle diameter of 0.4-2.0 micrometers as a principal component, and the number of metal particles having particle diameter of 0.2 micrometers or less is 5% or less among the number of all metal particles.

(from Col 2, line 49 to Col 3, line 4)
[0014] The conductive paste of this invention is produced by dispersing metal particles with a mean particle diameter of 0.4-2.0 micrometers in an organic solvent and slurring, then keep said slurry at rest for a given length of time, it makes metal particles sediment, and is prepared by removing only the upper layer portion of said slurry and removing a part or all metal particles of 0.2 micrometers or less with a slow settling velocity.

(from Col 3, line 18 to Col 4, line 3)
[0017]
[Example] First, the metal powder having mean particle diameter as shown in Table 1 and containing given amount of fine powder of 0.2 micrometers or less is dispersed in alpha-terpineol. In order to fully disperse the metal powder in alpha-terpineol, the zirconia ball with a diameter of 2mm was used, it mixed with the ball mill for 2 hours, and metal powder was made to slur. The solid content (metal powder) of the slurry at this time was adjusted to 50 weight %.
[0018] This slurry was moved to a container having a hole opened at the lower part. The longwise container (having the diameter of 15cm and the length of 20cm) with which an organic solvent remains enough in the upper part of the slurry even if metal powder sedimented was used. And after stirring the slurry with a stirrer, it was kept at rest for 15 minutes, and one third of total slurry volume was taken out from under the container

in the condition that there is fine powder of the metal which has not sedimented yet in the upper part of the slurry. Grain size was measured for this taken-out slurry with the micro truck, and the mean particle diameter and the ratio of the number of the metal particles having 0.2 micrometers or less to the number of all metal particles.

[0019] Then, the solid content of the slurry was measured, the ethyl cellulose dissolved in alpha-terpineol which is an organic solvent component was added and mixed with 3 rolls, and the paste having a viscosity suitable for screen printing was produced so that the amount of resin might serve as 5 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the solid content.

(Table 1 on Page 4)

Sample No.	Kind of Metal	Mean Particle Diameter µm	Amount of 0.2 µm or less (%)
* 1	Ni	0.3	4
2	Ni	0.4	4